第27卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.3
2015年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2015

经验交流

南梁油田油井腐蚀原因分析与防护措施

刘鹏刚 蒲万芬 倪积慧

西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500

摘要：通过对油井采出水的水型水质、腐蚀产物与形貌、腐蚀速率仿真计算以及油井作业现场实际腐蚀情况的综合分析，认为南梁油田油井腐蚀的主要原因是H_2S和CO_2共同作用引起的局部腐蚀，同时含水率上升使得Cl^-、SRB菌等的数量大幅增加，矿化度高，偏磨严重，电化学反应强烈，加剧了油井腐蚀。以油套环空投加化学药剂为主的防腐工艺，井筒腐蚀得到有效控制，为同类油田的现场应用提供一定的参考。

关键词：油井 腐蚀 水质 原因分析 防护

中图分类号：TE983 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)03-0283-05

1 前言

在油田的开发过程中，腐蚀一直是制约油田正常生产的一个重要问题。随着开发深入，油井采出液含水越来越高，由于水质中富含腐蚀性介质，往往造成油管腐蚀穿孔、油杆断脱、泵阀漏失以及井下工具失效等事故，严重影响油田正常生产，造成巨大的经济损失[1-5]。据统计，目前南梁油田共有腐蚀油井327口，油杆管年更换量在20000 m以上，因腐蚀每年给油田造成的损失在1000万元以上。因此，结合油田生产实际，对腐蚀机理展开深入研究，并采取针对性的措施加以防护，对保证油田的正常生产及提高开发效益具有重要作用。

2 现场腐蚀表现

2.1 油井产出水分析结果

为查明油井腐蚀原因，依据SY/T5523-2006《油气田水分析方法》和SY/T5329-1994《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》对现场产出水进行了分析，矿化组成见表1，与腐蚀有关的水质数据见表2。

水质分析结果表明，水型均属于$NaHCO_3$型。水中具有浓烈的H_2S气味，腐蚀失效样品的能谱分析结果表明，腐蚀产物以Fe的硫化物为主，说明井下H_2S腐蚀严重；HCO_3^-浓度很大而pH值在6~9之间，使得地层中产生大量的CO_2气体；水的颜色呈现墨绿色或黑色，水温为40~60 ℃，利于细菌的大量繁殖。

定稿日期：2014-07-22

作者简介：刘鹏刚，男，1990年生，硕士生

通讯简介：蒲万芬，E-mail：pwf58@163.com，研究方向为提高采收率技术与油田化学

DOI：10.11903/1002.6495.2014.215

2.2 腐蚀形貌

从修井作业现场调查可知，油井腐蚀主要表现为5种类型。坑点腐蚀方向性强，从金属表面向内扩展，开口处直径小于点穴深度，呈点状或坑状；偏磨与腐蚀的协同效应产生长条状或槽状腐蚀；油管杆在硫化物，特别是在H_2S环境中产生应力腐蚀开裂，断口平整，断裂时间短；油管和抽油杆丝扣连接处防腐处理难度大，在强腐蚀性产出液中发生缝隙腐蚀；产出液对油管公扣外缘和泵的机械冲刷，引起冲蚀，造成油管丝扣断脱、刺漏和泵阀漏失。

3 腐蚀机理分析

通过对现场油井腐蚀情况的调查、水质分析及室内腐蚀模拟实验，明确了南梁油田井筒腐蚀原因、机理。

3.1 腐蚀性气体的影响

3.1.1 H_2S的影响 地层水中溶解的H_2S主要来自于油田伴生气，部分源于SRB的分解作用。溶解于水中的H_2S具有很强的腐蚀性，使碳钢管线和设备发生氢去极化的电化学腐蚀[6]。南梁油田延安组油层采出水中H_2S的含量较高，在2.5~70 mg/L之间，少数油井H_2S的含量高达120 mg/L，致使井下设备出现点蚀、坑蚀等局部腐蚀。

由于H_2S的吸附和电催化作用，钢铁自腐蚀电位负移，钝化电位正移，致使钢铁表面难以钝化且不易维持钝化状态，所构成的电位差达0.2~0.5 V的强电偶也加速金属铁的腐蚀反应。同时，腐蚀反应形成的氢原子渗透到金属内部后彼此结合形成分子氢，这种金属内部的分子氢可相互结合，产生巨大的压力，在较小外载作用下，造成抽油杆氢脆断裂或油管应力开裂[7]。

3.1.2 CO_2的影响 现场水质分析结果表明，

表1 矿化组成分析表

水别	离子 / $mg\cdot L^{-1}$							矿化度 $mg\cdot L^{-1}$	水型
	K^++Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-		
W052-48	7315	141	30	5472	2819	341	6286	22403	$NaHCO_3$
W048-73	8551	183	77	6011	8052	80	2896	25850	$NaHCO_3$
W045-102	27433	386	271	19536	14835	635	21609	84705	$NaHCO_3$
W028-34	6193	62	52	4296	5879	128	1753	18361	$NaHCO_3$
W037-42	14629	146	173	9563	8726	322	11927	45485	$NaHCO_3$

表2 腐蚀因素分析表

水别	含水 %	S^{2-} $mg\cdot L^{-1}$	游离 CO_2 $mg\cdot L^{-1}$	SRB菌 个·$(mL)^{-1}$	TGB菌 个·$(mL)^{-1}$	pH	气味与颜色
W052-48	91.8	56	53	600	25	7.8	H_2S气味, 黑色
W048-73	77.5	41	58	250	0	8.2	H_2S气味, 墨绿色
W045-102	94.1	22	96	130	75	9.1	刺激性气味, 黑色
W028-34	83.6	104	30	600	50	6.8	H_2S气味, 黑色
W037-42	85.7	49	72	210	58	8.6	H_2S气味, 墨绿色

地层中有大量的游离CO_2气体产生，含量主要分布于50~180 mg/L。游离CO_2的存在增大了井下设备腐蚀，腐蚀速率与CO_2含量呈正相关。含量越大，促进了碳酸的电离和H^+浓度的升高，因H^+去极化反应而使腐蚀加速。腐蚀产物$FeCO_3$及结垢物$CaCO_3$在钢铁表面不均匀覆盖，不同覆盖度的区域之间形成自催化特性很强的腐蚀电偶，造成局部的点蚀、轮癣状腐蚀和台面状坑蚀，甚至腐蚀穿孔[8]。

3.2 电化学腐蚀的影响

油田采出水中的溶解盐类对水的腐蚀性有显著的影响。南梁油田采出水中溶有大量的盐类，矿化度在 (14.7~88.3) $\times10^3$ mg/L之间。参照现场水质，室内配制矿化度从 (10~80)$\times10^3$ mg/L 的自配水，在常温和50 ℃条件下用电化学法测试不同矿化度的自配水对J55钢的腐蚀速率，结果见图1。

由图1可知，腐蚀速率随矿化度的增大而加快，这主要是Cl^-浓度的升高使金属表面点蚀加剧。由于Cl^-半径较小，有较强的穿透能力，易吸附在金属表面破坏腐蚀产物膜，形成点蚀坑。大阴极小阳极的点腐蚀有自催化特性，孔越小，阴、阳面积比越大，穿孔越快。而且，溶液中带电离子的浓度增加，溶液导电性增大，腐蚀反应的阴极去极化作用增强，各种微观电池的电化学腐蚀更易发生。

3.3 细菌的影响

在油井采出水中一般生长着3种细菌：硫酸盐还原菌 (SRB)、腐生菌 (TGB) 和铁细菌，其中SRB对油井腐蚀危害最大。由表2可知，南梁油田采出

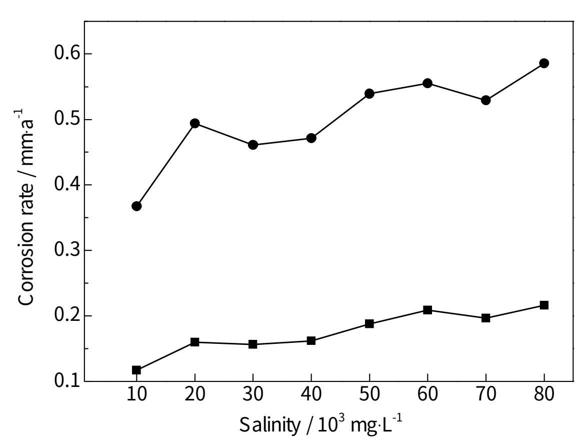


图1 不同矿化度下的腐蚀速率

水颜色大都呈墨绿色，水温约为40~60 ℃，利于细菌大量繁殖，以SRB为主，含量在10^2个/mL以上。SO_4^{2-}含量在2000~15000 mg/L之间，在SRB作用下，对钢铁产生严重腐蚀，总反应为：

$$4Fe+SO_4^{2-}+4H_2O\xrightarrow{SRB}3Fe(OH)_2+FeS\downarrow+2OH^- \quad (1)$$

溶解在水中的H_2S电离出H^+，一方面在钢铁表面发生氢去极化腐蚀，同时也参与上述反应，增强了SRB作用，细菌、化学腐蚀相互促进，使钢铁腐蚀加剧。铁细菌的生长在金属表面形成结瘤，为SRB繁殖提供无氧场所，两类细菌的共同活动，增强了SRB导致的局部腐蚀[9,10]。

3.4 垢下腐蚀的影响

通过调查修井作业现场发现，部分腐蚀性油井存在结垢情况，垢物中含硫化合物较高，现场腐蚀为明显的细菌腐蚀特征。对采出水水质分析发现，结

垢井中SRB含量较高，均为600个/mL，现场垢样分析见表3。

由表3可知，垢物成分以FeS为主，含量达到了60%以上，主要是SRB生成的垢下腐蚀产物。稳定性极好的SRB代谢产物FeS与各种菌种、腐蚀产物结合附着于管壁上，逐渐形成垢层，结垢所形成的贫氧区促进SRB大量繁殖。垢下菌的大量活动，腐蚀产物增多，使得结垢更为严重[11,12]。同时，在疏松的垢下还有各种浓差电池腐蚀形成，如盐浓差、氧浓差、氢浓差[13]。结垢、SRB腐蚀相互促进，降低了井下管柱的使用寿命。

3.5 偏磨腐蚀的影响

油区地表属黄土塬地貌，沟壑纵横，目前均采用丛式大井组开发，从而造成井斜大 (平均最大井斜角31.5º)，井眼轨迹复杂，杆管偏磨严重。偏磨和腐蚀并不是简单的叠加，而是相互作用、相互促进，二者结合具有更大的破坏性。

摩擦生热使杆管表面铁分子活化，优先被腐蚀，腐蚀后的杆管表面变粗糙，增大了摩擦力，磨损加剧。同时，被活化的偏磨表面成为电化学腐蚀的阳极，形成了大阴极小阳极的电化学腐蚀系统，处于强电解质的产出液环境中，电化学腐蚀被催化加速，腐蚀加剧。现场调查发现，油杆、管未接触部分以点状腐蚀为主，偏磨处以长条腐蚀为主，如图2所示。

3.6 冲蚀的影响

油井流体的流动速度、流动状态对设备的腐蚀有很大的影响。流速增加促进了设备表面与周围环境之间物质交换，冲去在金属表面上形成的保护膜，加速腐蚀。同时油井采出液中往往含有各种机械杂质，在较高的流速下对设备表面撞击冲刷，造成严重的冲刷腐蚀。冲刷腐蚀在高产油井抽油泵的泵阀处尤为突出，2013年南梁油田因冲蚀造成泵阀漏失而上修117井次，占腐蚀躺井的44%。

由于油管和抽油杆丝扣连接处的防腐处理难度大，在强腐蚀性的产出水中易发生缝隙腐蚀。另外，产出水对油管公扣外缘也具有冲蚀作用，在偏磨、冲蚀和缝隙腐蚀的联合作用下，易发生油管丝扣断脱、刺漏。

4 防腐技术的探索应用

目前国内外采取的防止或延缓井筒腐蚀的主要措施有：优选耐蚀材料、杆管表面处理技术和投加化学缓蚀药剂等[14-16]。通过对南梁油田腐蚀原因分析及机理研究，明确了油井腐蚀影响因素及与腐蚀速率的关系，结合油井腐蚀特点，探索应用了一系列的措施进行防护，取得较好的防腐效果。

4.1 投加化学药剂

4.1.1 缓蚀剂研究合成　按照方便、高效、经济、配伍性好的原则，2011年针对井下腐蚀环境进行了大量的缓蚀剂室内评价实验，对缓蚀效率及其与浓度、温度的关系进行研究分析，最终筛选出高效、绿色环保的GFH-03新型缓蚀剂。由咪唑啉的衍生物与季胺盐复配而成，对侵蚀性H_2S和CO_2腐蚀具有良好的抑制效果，加药浓度为50 mg/L时室内缓蚀率可达90%以上，同时复配了具有杀菌功能

表3 垢样分析结果

(质量分数 / %)

井号	$CaCO_3$	$MgCO_3$	FeS	Fe_2O_3	定性分析
W028-34	8.25	4.6	74.39	10.41	表面层为疏松黑色物质, 加盐酸溶解, 溶液变成黄绿色, 反应较慢, 有气泡产生，有H_2S臭味
W052-48	20.7	6.25	60.4	11.54	表面层呈黑色, 较致密, 加盐酸全部溶解, 反应剧烈, 有大量气泡产生, 有臭味





图2 点状腐蚀 (a) 与长条腐蚀 (b) 形貌

表4 现场应用效果

井号	腐蚀速率 / mm·a^{-1}		缓蚀率 %	SRB菌 / 个·(mL)$^{-1}$		杀菌率 %	Fe^{2+} / mg·L^{-1}	
	加药前	加药后		加药前	加药后		加药前	加药后
W045-102	0.2757	0.0298	89.1	130	6	95.4	19.021	2.659
W052-48	0.4796	0.0538	88.7	600	58	90.3	51.329	6.271
W038-61	0.3162	0.0549	82.6	250	25	90	18.852	4.102
W040-57	0.6049	0.0383	93.7	600	50	91.7	64.283	3.659
W021-44	0.3074	0.0415	86.5	200	6	97	37.468	3.878

的官能团，尤其适合南梁油田SRB高的低温油井。

4.1.2 现场缓蚀效果评价　优选5口腐蚀严重油井进行缓蚀效果评价实验。采用静态挂片法，现场采出水作为实验介质，测试时间为7 d，加药浓度为50 mg/L，评价方法参照文献[17]，评价指标参照文献[18]。实验结果见表4。

由表4可知，现场实施5口井均取得较好的缓蚀效果，平均腐蚀速率由加药前的0.3968 mm/a降至0.0437 mm/a,缓蚀率为88.1%，杀菌率在90%以上，铁离子下降率平均达87.2%，油井检泵周期由加药前的190 d延长至538 d。

4.1.3 药剂投加方式的优化　加药初期主要以人工间歇加药为主，存在一次性加药不能连续发挥药效的问题，为此开发了井下点滴加药装置，实现井下连续长期加注。井筒形成一个连续的药场，保证溶液中达到需要的药剂浓度，药力充分发挥，腐蚀介质从源头上得到控制。由于投加GFH-03缓蚀剂效果明显、药剂成本低廉、来源广等一系列的优点，目前已在南梁油田开始大面积推广，加药井占腐蚀油井的78%。

4.2 电化学保护

南梁油田油井电化学保护主要采用牺牲阳极保护法和外加电流阴极保护法两种。

通过牺牲阳极优先溶解，油管杆作为阴极被保护起来，对因Cl^-，S^{2-}及SO_4^{2-}等阴离子引起的孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀破裂等局部腐蚀具有抑制作用。同时，成垢腐蚀产物如Fe_3O_4，FeS等的生成量大大降低，管壁的保护膜光洁度较高，垢下腐蚀的可能性降低。

由于油井穿过腐蚀水层，常导致暴性水淹，根据油田丛式井开发和地下腐蚀水层浅的特点，以套管为保护对象，以丛式井组为单元形成保护系统，多口油水井共用一口深井阳极井，利用深井阳极采用外加电流实现井间腐蚀电位平衡，使井场所有井得到充分保护。

4.3 选用耐蚀材料

针对常规钢制抽油泵泵阀处冲刷腐蚀而漏失的问题，2008年引进了陶瓷凡尔球、凡尔座和陶瓷柱塞泵进行实验。陶瓷柱塞表面由三段环行柱状陶瓷进行处理，抗磨耐蚀性优于常规金属柱塞，并在柱塞下端设计安装了减震机构，对陶瓷柱塞具有保护作用，延长使用寿命。

4.4 表面涂层处理

近年来随着南梁油田大斜度井增多，偏磨腐蚀日益严重，为此研发出一种新型抗磨耐蚀的内涂层油管。通过静电喷涂方法将环氧树脂、石墨等耐磨材料喷涂于油管内壁，冷却固化后形成抗磨耐蚀内涂层，经过168 h高温高压实验后，用挑拨法测试附着力，可达行业一级标准。抗磨耐蚀性能出众，耐磨损性能较普通油管提高46倍，耐蚀性能提高5倍，为大斜度井偏磨腐蚀治理提供了一种有效的技术手段。

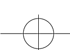
对于抽油杆，采用23CrNiMoV钢，通过正火、回火处理后，在表面喷涂一层耐蚀材料，有效阻止腐蚀性流体与抽油杆直接接触，抗腐蚀能力比普通抽油杆 (20CrMo) 提高25倍以上。从现场使用情况看，该工艺存在的主要缺陷为因偏磨和上卸扣，导致油杆节箍处的防腐涂层过早损伤、脱落，在局部形成薄弱环节，加速这些部位的腐蚀，整体抗腐蚀性能下降，建议与防偏磨工艺结合使用。

5 结论与建议

(1) 通过对南梁油田腐蚀原因及机理研究，明确了油井腐蚀主要是H_2S和CO_2共同作用引起的局部腐蚀，以点蚀为主，Cl^-、SRB、偏磨以及高矿化度加剧了腐蚀程度。

(2) 对比分析防腐技术应用效果，以投加化学缓蚀药剂为主，具有成本低、缓蚀效果好等优点。加药浓度在50 mg/L时，对富含H_2S和CO_2的油井产出液缓蚀率可达82%以上，腐蚀速率远低于0.076 mm/a。

(3) 油井防腐工艺不是单纯的防腐治理，建议在



明确了油井腐蚀机理的基础上，与防偏磨、防垢等“五防”工艺结合使用，开展油井综合治理，才能达到理想的防腐效果。同时油井防腐应避免盲目性，需在分析单井腐蚀原因后采用“一井一法则”的精细化管理。

参考文献

[1] Li J D, Wang C D, Liu J, et al. Corrosion analysis, and use of an inhibitor in oil wells [J]. Res. Chem. Intermed., 2014, 40(2): 649

[2] Lu Y, Liu H X, Zhao J M. Inhibition mechanism of imidazoline derivate in simulated water from deep gas well containing CO_2 [J]. Electrochemity, 2007, 13(3): 242

[3] 战征, 蔡奇峰, 汤晟等. 塔河油田腐蚀原因分析与防护对策 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 152

[4] 丁万成, 张彦军, 张丽萍等. 油井管腐蚀现状与防护技术的发展趋势 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(2): 1

[5] 叶俊, 姜炳卫. 中原油田金属设备腐蚀调查 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(4): 329

[6] 张永成, 王洪辉, 李应祥等. 青海油田三厂硫化氢形成机理及腐蚀性研究 [J]. 西南石油大学学报, 2011, 33(1): 151

[7] Perez, Teresa E. Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials [J]. JOM, 2013, 65(8): 1033

[8] 王凤平, 李晓刚, 杜元龙. 油气开发中的CO_2腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 223

[9] 韦良霞, 肖英玉, 曹怀山等. 纯化油田油井腐蚀、结垢原因分析及治理措施 [J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(2): 127

[10] 刘靖, 侯宝利, 郑家燊等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展 [J]. 材料保护, 2001, 34(8): 8

[11] 叶琴, 李克娟, 郭佩佩等. 油田污水中碳钢表面生物膜生长规律及腐蚀电化学行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 195

[12] de Waard C, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel [J]. Corrosion, 1975, 31(5): 177

[13] 张西明, 李军, 张新发等. 长庆油田小套管的腐蚀与防护 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 59

[14] Finšgar M, Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review [J]. Corros. Sci., 2014, 86(5): 17

[15] Mahgoub F M, El-Nabey B A A, El-Kharashi S A, et al. Inhibition of corrosion of steel in produced water of western desert crude oil [J]. J. Appl. Electrochem., 2002, 32(7): 775

[16] 沈光霁, 陈洪源, 薛致远等. 管道涂层应用现状分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 246

[17] SY/T5273-2000, 油田采出水用缓蚀剂性能评价方法 [S]

[18] SY/T6301-1997, 油田采出水用缓蚀剂通用技术条件 [S]